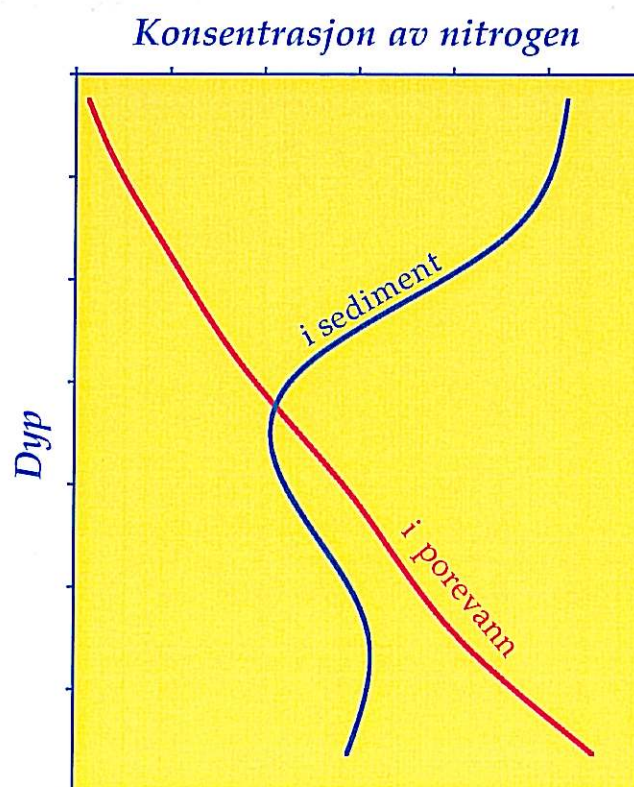


RAPPORT LNR 3999-99

Oksygenforbruk i tilknytning til utslipp av filterkake fra Odda Smelteverk AS.

Fase 1 - nitrogenforbindelser i
sedimenter og porevann



Hovedkontor

Postboks 173, Kjelsås
0411 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00
Internet: www.niva.no

Sørlandsavdelingen

Televeien 1
4890 Grimstad
Telefon (47) 37 29 50 55
Telefax (47) 37 04 45 13

Østlandsavdelingen

Sandvikaveien 41
2312 Ottestad
Telefon (47) 62 57 64 00
Telefax (47) 62 57 66 53

Vestlandsavdelingen

Nordnesboder 5
5008 Bergen
Telefon (47) 55 30 22 50
Telefax (47) 55 30 22 51

Akvaplan-NIVA A/S

9015 Tromsø
Telefon (47) 77 68 52 80
Telefax (47) 77 68 05 09

Tittel Oksygenforbruk i tilknytning til utslipp av filterkake fra Odda Smelteverk AS. Fase 1 - nitrogenforbindelser i sedimenter og porevann.	Løpenr. (for bestilling) SNR 3999-99	Dato 26.01.99
	Prosjektnr. Undernr. O-98168	Sider Pris 22
Forfatter(e) Morten Thorne Schaanning	Fagområde Miljøgifter sjøvann	Distribusjon
	Geografisk område Hordaland	Trykket NIVA

Oppdragsgiver(e) Odda Smelteverk AS	Oppdragsreferanse Tormod Rui
--	---------------------------------

Sammendrag

I løpet av de siste årene er det rapportert flere episoder med lavt oksygeninnhold og høye konsentrasjoner av nitrogen i vannmassene i havnebassenget i Odda og i indre deler av Sørfjorden. Et programforslag er utarbeidet for å bedre forståelsen av hvordan og i hvilken grad utslippet av filterkake fra Odda Smelteverk kan påvirke situasjonen. En stor del av nitrogenet i filterkake foreligger som vannløselig dicyandiamid (DCD). I terrestriske miljø er det påvist at DCD brytes ned ved enzymatisk hydrolyse til karbondioksyd og ammonium. Dersom tilsvarende prosesser også er aktive i det marine miljøet i Sørfjorden, vil påfølgende oksydasjon av ammonium til nitrat (nitrifikasjon) kunne gi et forbruk av oksygen i fjordens vannmasser tilsvarende 2.5 tonn O₂ pr tonn nitrogen i utslippet. Dersom labile faser av nitrogen innlagres midlertidig i sedimentene vil det i tillegg bygges opp et økende oksygenforbruk fra det voksende deponiet. Kjerneprøver av deponimaterialet indikerte tilstedeværelsen av en slik fase. Nitrogeninnholdet i fast fase avtok og konsentrasjonene av ammonium i porevannet økte sterkt med økende dyp i sedimentet. Selv om alle utslipp og andre bidrag til oksygenbalansen i fjorden har endret seg lite i løpet av de siste årene, kan "tilbakebetaling" av oksyngjeld akkumulert i det voksende deponiet være årsak til forverring av forholdene i vannmassene. Målinger av deponiets faktiske bidrag til oksygenforbruk i resipienten utestår inntil en eventuell realisering av programforslagets siste del.

Fire norske emneord	Fire engelske emneord
1. dicyandiamid	1. dicyandiamide
2. marine sedimenter	2. marine sediments
3. porevann	3. pore water
4. nitrifikasjon	4. nitrification


Morten Thorne Schaanning
Prosjektleder

ISBN 82-577-3596-5


Bjørn Braaten
Forskningssjef

Oksygenforbruk i tilknytning til utslipp av filterkake fra Odda Smelteverk AS.

Fase 1 - nitrogenforbindelser i sedimenter og porevann

Forord

Denne rapporten er utarbeidet for Odda Smelteverk AS etter pålegg av SFT datert 15.06.98, om ”....undersøkelser av miljøkonsekvenser av utslipp av filterkake.” Etter forespørsel 23.06.98 utarbeidet NIVA et programforslag datert 02.07.98. Det ble foreslått et feltarbeide omfattende prøvetaking og analyser av sedimentene nær utslippspunktet kombinert med innsamling av materiale til eksperimentelt arbeid på Marin Forskningstasjon Solbergstrand. Feltarbeidet og separat rapportering for dette ble bestilt av Odda Smelteverk i fax 26.08.98 og epost datert 30.09.98. Det eksperimentelle arbeidet ble utsatt i påvente av foreliggende rapport. Foruten skipper Arvid Nistad og Helge Buer, Odda Smelteverk, deltok Jens Skei og undertegnede under feltarbeidet i havnebassenget i Odda. Alle prøver er opparbeidet og analysert ved NIVA's laboratorium i Oslo der Unni Efraimsen, Roy Beba, Signe Brenno, Anne Marie Riisberg, Marit Skaråsen og Anne Wesmann var ansvarlige for ulike deler av arbeidet. Jarle Molvær har lest og kommentert manuskriptet før ferdigstilling av foreliggende rapport.

Oslo, 26.01.99

Morten Thorne Schaanning

Innhold

1. Bakgrunn og målsetting	7
2. Materiale og metode	8
2.1 Feltarbeid	8
2.2 Opparbeiding	8
2.3 Kjemiske analyser	9
2.3.1 Elektrodemålinger	9
2.3.2 Analyser av sedimentet	9
2.3.3 Analyser av porevann	9
3. Resultater	11
3.1 Elektrodemålinger	11
3.2 Sedimentanalyser	11
3.3 Porevann	15
4. Diskusjon	16
4.1 Nitrogenforbindelser i filterkake og deponert materiale	16
4.2 Utslippets betydning for oksygenforholdene i fjorden	18
5. Konklusjoner og anbefalinger	20
6. Referanser	21

Sammendrag

I løpet av de siste årene er det rapportert flere episoder med lavt oksygeninnhold og høye konsentrasjoner av nitrogen i vannmassene i havnebassenget i Odda og i indre deler av Sørfjorden. Målsettingen med dette prosjektet skulle være å vurdere i hvilken grad utslipp av filterkake fra Odda Smelteverk og materiale deponert i havnebassenget forbruker oksygenet i fjordens vannmasser. Prosjektforslaget omfattet innsamling og analyser av sedimenter i havnebassenget og en eksperimentell undersøkelse av flukser av oksygen og nitrogenforbindelser mellom deponimateriale og vannmassen. Den siste, eksperimentelle del av undersøkelsen er utsatt i påvente av resultatene fra det innledende feltarbeidet.

Det ble innsamlet tre kjerner (K1, K2 og K3) av materialet deponert i nærheten av utslippspunktet. Vertikale variasjoner av pH og redokspotensial i de øverste 30-40cm av sedimentene ble målt med elektroder under feltarbeidet. Prøvene ble fraktet til NIVAs laboratorium i Oslo der porevannet ble ekstrahert og analysert m.h.p. ulike nitrogen-forbindelser. Sedimentprøvene ble analysert m.h.p. karbon (uorganisk og organisk) og nitrogen (total).

Elektrodene viste betydelige forskjeller mellom deponimaterialet innsamlet noen få meter fra bøya som markerte utslippspunktet (K3), og materialet innsamlet 50-200m fra bøya (K1 og K2). Nærmest utslippspunktet (K3) var pH mellom 7.7 og 8.1 i alle dyp (0-36cm) og E_h varierte fra -128 mV til -185 mV. I de to andre kjernene (K1 og K2) økte pH fra 7.6-7.8 i sedimentoverflaten til 9.1-9.5 under 25 cm dyp og E_h viste sterkt reduserende forhold med verdier fra -215 til -277 mV i alle dyp under 10 cm.

Innholdet av organisk karbon var høyt (66-102 mg/gTS). Det ble ikke observert noen tendens til avtagende innhold med økende dyp i sedimentet. Nitrogeninnholdet derimot, avtok fra 5.1-5.6 mg/gTS i topplaget (K2: <4cm) og i nylig deponert materiale nærmest bøya (K3: <34cm dyp), til 2.3-3.1 mg/gTS i presumptivt eldre materiale (K2: >10cm dyp). Samtidig viste blandprøver av porevann fra K1 og K2 økende konsentrasjoner av ammonium med dypet, fra 0.1 mM i 0-1cm dyp til 6.4 mM i 24-29 cm dyp. Innholdet av ammonium utgjorde 94-98% av tot.-N i porevannet. Konsentrasjonen av cyanid i porevannet var lavere enn deteksjonsgrensen på 0.5 μ M. Fosfatinnholdet i porevannet var lavt og viste ingen økning med dypet.

Nedbrytning av biogent organisk materiale vil normalt gi avtagende innhold av både organisk karbon og nitrogen i fast fase og økende konsentrasjoner av ammonium og fosfat i porevannet. Den observerte vertikalfordelingen i deponimaterialet lengst vekk fra bøya (K1 og K2) viste langsom mobilisering av ammonium fra en labil nitrogenfase i sedimentet, men ingen endring med dypet verken av organisk karbon i sedimentet eller fosfat i porevannet. Det var derfor lite trolig at den labile nitrogenfasen var naturlig biogent materiale sedimentert sammen med utslippet. Resultatene indikerte tilstedeværelse i selve utslippet av en labil fase som ikke mobiliseres før etter innlagring i sedimentene. Konklusjonen hviler mye på observasjoner fra en kjerne og det er ukjent i hvilken grad observasjonene var representative for en større del av deponiet.

Det meste av nitrogenet i filterkake foreligger som vannløselig dicyandiamid (DCD). Det kan ikke utelukkes at en fraksjon vannløselig DCD kan innlagres i sedimentene, f.eks. på grunn av innkapsling, kort oppholdstid i vannmassen og høy sedimentasjonshastighet. I tillegg til lett løselig DCD kan filterkaka inneholde andre rester fra produksjonen, bl.a. produksjonsråstoffet cyanamid og en del mer tungt løselige nitrider.

I jord er det påvist at DCD brytes ned ved enzymatisk hydrolyse til karbondioksyd og ammonium. Dersom tilsvarende prosesser også er aktive i vannmassene i Sørfjorden, vil påfølgende oksydasjon

av ammonium til nitrat (nitrifikasjon) forbruke betydelige mengder oksygen. Nitrifikasjon er en vanlig mikrobiell prosess som forekommer i sjøvann og andre miljø der organisk materiale brytes ned i nærvær av oksygen. Prosessen vil kunne forklare sammenfallende observasjoner av lavt oksygeninnhold og høye konsentrasjoner av nitrat og total oppløst nitrogen i vannmassene i havnebassenget og Sørfjorden.

Støkiometrisk vil summen av disse prosessene gi et oksygenforbruk på 4.57 g O₂/g DCD-N (nitrogen bundet som DCD). Sedimentdataene indikerer at av opprinnelig 12 g nitrogen/kg tørr filterkake, vil ca 7 g nitrogen løses umiddelbart (tidsskala uker) i vannmassene. Ca 3 mg vil innlagres midlertidig i sedimentene som en tilsynelatende labil fase som vil kunne frigjøres til fjorden i form av ammonium etter diffusjon gjennom porevannet. Denne frigjøringen vil påvirkes av en rekke faktorer som mobiliseringshastighet, diffusjonshastighet gjennom deponimaterialet, sediment-tilvekst og deponiets horisontale utstrekning. Bare 2 mg nitrogen vil innlagres permanent i deponiet som stabilt bundet nitrogen.

Ammonium synes å være dominerende sluttprodukt i vannmasse såvel som i sedimentet. Dette skulle tilsi at over tid vil opp til 80% av utslippet på sikt kunne tas opp i det biologiske kretsløp. Vekstpotensialmålinger har tidligere vist at bare 13% av nitrogenet i filterkake ble tatt opp av alger i løpet av en 12 dagers inkubering med filterkake suspendert i filtrert sjøvann fra Oslofjorden. Det er ingen motsigelse mellom disse resultatene, bare en forskjell m.h.t. tidsperspektiv. Kjemiske analyser av nitrogen i suspensjonen benyttet i vekstpotensialmålingene viste 25% oppløst og 75% bundet til partikler. Av det oppløste nitrogenet forelå bare 3% som ammonium eller nitrat. De resterende 22% i løst fraksjon ble analysert som tot-N og kan meget vel ha vært løst DCD. Dette viste at bare en mindre del av DCD i filterkaka lot seg løse spontant i sjøvann ved romtemperatur (tidsskala timer) og at hydrolytisk spalting av DCD var neglisjerbar i laboratoriet, mest sannsynlig som følge av kort reaksjonstid og mangel på katalyserende enzymsystemer i det filtrerte sjøvannet fra Oslofjorden. For havnebassenget betyr dette at oppløst DCD og DCD bundet til svevepartikler kan transporteres over adskillig avstand før omdanning til ammonium er fullstendig. Det kan heller ikke utelukkes at en mindre del av DCD bundet til sedimenterende partikler vil begraves i sedimentene før mobilisering til vannfasen.

På grunnlag av en slik modell for nedbryting av DCD og den observerte nitrogenprofilen i deponimaterialets faste fase, ble det beregnet at hvert tonn N i utslippet av filterkake påfører fjordens vannmasser et umiddelbart (tidsskala uker) oksygenforbruk tilsvarende 2.6 tonn O₂, og en innlagret oksyngengjeld i deponiet tilsvarende 1.1 tonn O₂. Etter hvert som deponiet øker i omfang vil utlekking av ammonium trolig øke. I tillegg til det relativt konstante, umiddelbare forbruket av oksygen knyttet til utslippet vil deponiet kunne påføre fjorden et jevnt økende oksygenforbruk. Dersom utslippet for pågå tilstrekkelig lenge vil det samlede oksygenforbruket etterhvert kunne overstige tilførselen slik at periodevis akutt oksygenmangel oppstår.

Prøvene avdekket at forholdene i de øvre 30-40cm av deponimaterialet varierte med avstand fra utslippspunktet. For å kunne vurdere interaksjoner mellom deponiet og fjorden mer kvantitativt, er det behov for å bekrefte hvor stort område den observerte vertikalfordelingen representerer. Kjerneprøvene ga ingen informasjon om hvor stort oksygenforbruk sedimentene faktisk representerer. For å kunne vurdere hvor stor belastning det eksisterende deponiet faktisk representerer anbefales gjennomføring av eksperimentelle undersøkelser på Solbergstrand i henhold til opprinnelig programforslag modifisert på grunnlag av ny forståelse fremkommet under arbeidet med denne rapporten.

1. Bakgrunn og målsetting

Filterkake (dicykalk) er et avfallsprodukt fra produksjon av dicyandiamid $(\text{CN})_2(\text{NH}_2)_2$. Odda Smelteverk er en av verdens største produsenter av dette stoffet som anvendes bl.a. i flammehemmende impregnering, farmasøytiske produkter, epoxy, sprengstoff, maling og kunstgjødsel (NOU 1996:11). Dicyandiamid (DCD) anvendes som jordforbedringsmiddel bl.a. på grunn av sine egenskaper som nitrifikasjonsinhibitor (Schwarzer et al., 1991).

Filterkake-utslippet består hovedsaklig av kalsiumkarbonat (CaCO_3), kalk (CaO) og svart grafitt-støv. Mot slutten av 80-tallet ble det årlig sluppet ut 40 000 tonn (Bøen og Østby, 1991). Produksjon og utslippets sammensetning har endret seg lite de siste årene, men analytiske problemer kan ha resultert i en del motstridende informasjon om størrelsen på utslippet av nitrogen. Skei et al. (1998) har anslått årlige utslipp til 300-500 tonn N for hele perioden 1990-96. Nitrogenet i filterkake foreligger trolig som en blanding av dicyandiamid (DCD), ammonium og en del mer tungt løselige nitrider (f.eks., Ca_3N_2 , Si_3N_4 , CaSiN_2) og muligens også rester av produksjonsråstoffet cyanamid. Totalinnhold av nitrogen i filterkake er tidligere bestemt til 1.2% av tørrstoffet (Källqvist, 1993).

Filterkake slippes ut sammen med et annet avfallsprodukt (Venturislam) som tidligere har vært en hovedkilde til PAH i fjordmiljøet (Kvalvågnes et al., 1987, Moy et al., 1997). Stoffmengden i dette utslippet er moderate 2 000 tonn eller 5% av filterkakeutslippet (Bøen og Østby, 1991). Källqvist (1993) viste at elutriat av Venturislam hemmet algevekst (*Skeletonema costatum*) i betydelig sterkere grad enn elutriat av filterkake. Dette var konsistent med rapportert lav toksisitet for DCD (Schwarzer og Haselwandter, 1991).

Utslippsmaterialet sedimenterer på 20-40m dyp i havnebassenget i Odda, der deponier med opp til 10m tykkelse dekker områder av den opprinnelige sjøbunnen. Dårlige oksygenforhold og høye konsentrasjoner av nitrogen i vannmassene fra havnebassenget og 5-10 km utover i Sørfjorden har blitt satt i sammenheng med dette utslippet (Molvær og Johnsen, 1997, Aure et al., 1997, Molvær, 1998, Skei et al., 1998).

Målsettingen med dette prosjektet var å undersøke i hvilken grad filterkake deponert i havnebassenget kan bidra til den reduserte vannkvaliteten i indre deler av Sørfjorden.

I NIVA's opprinnelige programforslag (datert 02.07.98) skulle dette gjennomføres ved å undersøke oksygenforbruk og utlekking av nitrogen fra deponert materiale og ny filterkake. Det ble foreslått et prosjekt i to faser. Første fase skulle være en innledende undersøkelse med fokus på vertikalfordelingen av nitrogen og enkelte andre komponenter i sedimenter og porevann i nærheten av utslippspunktet. I andre fase skulle det måles flukser av oksygen og nitrogenforbindelser mellom vannmassen og sedimenter overdekket med hhv fersk filterkake og deponimateriale fra havnebassenget. Forsøkene skulle utføres i benthiske kammer i bløtbunnslaboratoriet på Solbergstrand.

Denne rapporten omhandler resultatene fra første fase av den foreslåtte undersøkelsen.

2. Materiale og metode

2.1 Feltarbeid

Sedimentprøver ble innsamlet med Niemistö kjerneprøvetaker havnebassenget i Odda 19. oktober 1998. Utslippspunktet var markert med bøye lokalisert 0.5 km vest for Byrkjeneset og 1 km nord for bryggene i Odda sentrum. Tre sedimentkjerner K1, K2 og K3 ble innsamlet langs en rett linje fra landfestet ved Byrkjeneset til utslippsbøya, ca 150m, 75m og 10m fra bøya. K1 ble således tatt lengst unna nåværende utslippspunkt, K3 ble tatt nærmest. Vanddyp var ca 30 m. Prøvene ble innsamlet i kjølig vær (1-5°C) med regn og sno ut fjorden.

Prøvene ble opparbeidet på dekk. Kjernene ble montert på et stempel og toppen av kjernen ble skjøvet opp i en snittekopp med eksakt samme indre diameter som kjernen. Elektroder for måling av pH og redokspotensial ble ført inn i toppen av kjernen, ca 10mm under den blottlagte overflaten. Etter avlesing ble elektrodene tatt ut og en 2cm eller 5cm tykk sedimentskive ble snittet av med en tynn plastplate. Sedimentskiven ble overført direkte til 50ml sentrifugerør og lukket med snap-lokk. Deretter ble neste sedimentskive skjøvet opp i snittekoppen og elektrodemålinger utført. Denne prosedyren ble deretter gjentatt nedover kjernen i hele dens lengde.

I tillegg til disse prøvene ble 50 l sediment innsamlet med van Veen grabb. Sedimentene ble fylt i en svart søppelsekk i transportkasse. Plastposen ble tett pakket rundt sedimentprøven før lokket ble satt på kassa. Prøven ble fraktet i bil til Marin Forskningstasjon Solbergstrand, der den ankom 24 timer etter prøvetaking. Sedimentene ble plassert i fryserom for lagring inntil en fase 2 blir igangsatt. Som følge av risting og kompaksjon under transporten hadde det ved ankomst Solbergstrand samlet seg en del vann på toppen av sedimentet. En relativt stor (500ml) prøve av dette vannet ble umiddelbart overført til tett lukket plastflaske og oppbevart mørkt og kjølig frem til levering NIVA-lab.

2.2 Opparbeiding

Sedimentprøvene ble oppbevart mørkt og kjølig (ca 4°C) frem til opparbeiding ved laboratoriet i Oslo 1½ døgn etter feltarbeidet.

Porevannet ble ekstrahert ved sentrifugering (12 000g, 30 min., 10°C), dekantering og fortynning til 25 ml med deionisert destillert vann.

Utvalgte porevannprøver fra K3 ble analysert m.h.p. nitrat og nitritt etter standard metoder for spektrofotometrisk bestemmelse i sjøvann. Analysene ble foretatt uten konservering, umiddelbart etter opparbeiding. Prøvene inneholdt noe partikler som ikke lot seg fjerne ved sentrifugering og dekantering. Slike partikler kan påvirke analyseresultatene.

Blandprøver av porevann ekstrahert fra K1 og K2 ble derfor filtrert (poreåpning 0.45µm) før analyser av fosfat (PO₄), ammonium (NH₄) og tot.-N. Blandprøver var nødvendige for å oppnå tilstrekkelig prøvevolum fra alle dybdeintervallene. K1 og K2 ble valgt på grunnlag av elektrodemålingene som viste stor likhet mellom disse prøvene.

Resterende sediment ble frysetørret, knust og analysert m.h.p. total karbon og nitrogen i elementanalysator etter forbrenning ved 1800°C.

Vannprøven fra materialet innsamlet med grabb ble analysert m.h.p. cyanid og Kjeldahl-nitrogen, i tillegg til de øvrige porevannsparametrene total nitrogen, ammonium, nitrat og fosfat.

2.3 Kjemiske analyser

2.3.1 Elektrodemålinger

Redoks potensialet (E_h) ble bestemt *in situ* på en Radiometer P101 platina elektrode. Potentialene ble målt mot en Ag|AgCl referense elektrode. Elektrodekretsen ble kontrollert i en ZoBell Fe(II)-Fe(III) redoks-buffer løsning. E_h ble beregnet ved å legge til referense-elektrodens halv-celle potensial ved 10°C til potensialet målt i prøvene. Reproduserbarheten er tidligere bestemt ved gjentatte målinger på 1 cm dyp på forskjellige lokaliteter i likt behandlede eksperimentelle sedimenter. Standardavviket på 33 mV kan trolig representere repdrouserbarhet for *in situ* bestemmelse av E_h .

pH ble bestemt på en Sentron ISFET(Ion-specific Field Effect Transistor)-elektrode og pH-meter. pH-elektroden ble kalibrert ombord i båten ca 1 time før første prøve ble analysert. To-punkts kalibrering i standard IUPAC buffere (lav ionestyrke) ved pH 4 og 7. Både buffere og elektroden var avkjølt til prøvetemperatur 5-10°C. Overflatevann fra havnebassenget ble brukt som arbeidsbuffer mellom målingene. pH i dette vannet steg fra 7.92 til 8.19 i løpet av de tre timene målingene pågikk. Dette kan skyldes naturlige variasjoner og det ble ikke korrigert for eventuell elektrodedrift.

2.3.2 Analyser av sedimentet

Totalinnholdet av karbon og nitrogen ble bestemt etter forbrenning ved 1800°C til CO₂ og N₂ i Carlo Erba 1106 element analysator. Organisk karbon ble bestemt som differensen mellom total-karbon og rest-karbon etter behandling med syredamp.

2.3.3 Analyser av porevann

Fosfat ble bestemt etter Norsk Standard NS 4724 modifisert for autoanalysator. Nedre bestemmelsesgrense er 0.03 µM¹ og presisjon ±0.14 µM (1 standardavvik = 0.14 µM) ved gjentatte målinger av standardløsning med lav konsentrasjon (0.14 µM).

Nitrat og nitritt ble analysert i henhold til Norsk Standard, NS 4745, modifisert for autoanalysator. Deteksjonsgrense 0.1 µM og presisjon ±0.1 µM ved gjentatte målinger av prøver med lav konsentrasjon (0.4 µM).

Ammonium ble analysert i henhold til Norsk Standard, NS 4746, modifisert for autoanalysator. Prøvene ble fortynnet i destillert og deionisert vann. Presisjon ±0.4 µM ved gjentatte målinger av prøver med konsentrasjon 14.3 µM.

Total løst nitrogen (tot.-N) ble bestemt etter opplutning med peroksidisulfat i alkalisk miljø. Organiske og uorganiske nitrogenforbindelser vil med denne behandlingen oksyderes til nitrat som deretter bestemmes spektrofotometrisk etter reduksjon på kolonne med kobber-belagt kadmium. Utbyttet var 100% ved analyser av 286 µM standardløsninger av hhv nitrat/ammonium og EDTA. Presisjonen var ±11 µM ved gjentatte målinger.

Kjeldahl-nitrogen er en alternativ metode som ofte brukes til å bestemme total amino-nitrogen i prøver med høyt innhold av partikler og høye konsentrasjoner av lett oksiderbare forbindelser. Forbindelser der nitrogen foreligger i oksidert form (f.eks. nitrat, nitritt, nitro- og nitrosoforbindelser, aziner, azider

¹ I denne rapporten angis stoffmengder fortrinnsvis med benevnningen mol. Mol omregnes til gram ved å multiplisere med molvekten for stoffet. Dersom molvekten for fosfor er 31 g vil en konsentrasjon på 1 µM PO₄-P (mikromolar fosfat-fosfor) tilsvare 31 µgPO₄-P/l (mikrogram fosfat-fosfor pr liter). Tilsvarende, dersom molvekten for nitrogen er 14 g vil en konsentrasjon på 1 µM NH₄-N (mikromolar ammonium-nitrogen) tilsvare 14 µgNH₄-N/l (mikrogram ammonium-nitrogen pr liter).

og azoforbindelset blir ikke bestemt ved Kjeldahl-metoden). Deteksjonsgrensen for Kjeldahl-nitrogen er 350 μM og analyser av urealøsning med konsentrasjon 3500 μM nitrogen ga 108% utbytte. Gjentatte målinger ga presisjon $\pm 350 \mu\text{M}$.

Cyanid ble bestemt spektrofotometrisk etter Norsk Standard, NS 4796. Metoden bestemmer hydrogencyanid (blåsyre, HCN), cyanid-ioner (CN^-) og kompleks-bundne cyanider. På grunn av kravene til prøvevolum kunne cyanid bare bestemmes i vannet fra grabb-prøven.

3. Resultater

Resultatene er vist i Tabell 1-Tabell 3 og Figur 1 - Figur 3.

Sedimentene innsamlet i de tre kjernene K1, K2 og K3 var ensartet, finkornet og mørke av utseende (gråsvart-svart) og det var ingen synlig vertikal lagdeling. Lukt av råtne egg var markert i alle de tre kjernene. På K1 ble konsistensen markert fastere med dypet. Dette ble bekreftet av vanninnholdet (Tabell 2 og Figur 2) som avtok med dypet på K1 i større grad enn på K2 og K3. Forskjellene i konsistens/vanninnhold vil påvirke prøvetakingen ved at løsere konsistens resulterer i lengre kjernepøver. Kjernelengdene økte således fra ca 30cm for K1 til ca 40cm for K3.

3.1 Elektrodemålinger

Elektrodemålingene (Tabell 1, Figur 1) viste at pH økte fra 7.6-7.8 i sedimentenes topplag til over 9.0 under 14 cm i K1 og under 24 cm i K2. pH-verdier i marine miljø (sjøvann og sedimenter) er godt bufret av bikarbonat (HCO_3^-) og vil normalt ligge mellom 7.0 og 8.2. I K3 viste pH en utflating etter et svakt maksimum på 8.06 ved 6 cm dyp.

Redokspotensialene (E_h) var lave i alle tre kjernene og avtok fra -90mV - -130mV i topplaget til mindre enn -200mV i dypere sjikt av K1 og K2. I K3 var potensialene under topplaget i størrelsesorden 50mV høyere enn potensialene i K1 og K2. Både pH og E_h viste dermed en klar forskjell mellom K1 og K2 på den ene siden og K3 på den andre siden.

Normalt er lave redoks-potensialer (<-100mV) assosiert med tilstedeværelse av H_2S dannet ved anaerob nedbryting av organisk materiale (Bågander og Niemistö, 1978). Tilstedeværelse av H_2S i K1, K2 og K3 ble bekreftet av karakteristisk utseende og lukt. Redokspotensialet kan imidlertid ikke brukes kvantitativt som mål for konsentrasjon av H_2S . Selv om potensialene var meget lave, var det ikke nødvendigvis noen stor aktivitet av sulfatreduserende bakterier i disse sedimentene.

3.2 Sedimentanalyser

Tabell 2 og Figur 2 viser at sedimentets innhold av total karbon (sum uorganisk og organisk) utgjorde mellom 172 og 200 mg/g tørt sediment. En lite varierende fraksjon på 96-107 mgC/gTS lot seg fjerne ved surgjøring etter standard metode for differensiering mellom organisk og uorganisk karbon. Organisk karbon fraksjonen var trolig dominert av grafitt-støv. Innholdet var noe lavere i topplaget (K2: 0-4cm: 66-72 mg org.C/gTS) enn innholdet i resten av kjernen (K2: 4-29cm: 91-102 mg org.C/gTS).

Nitrogeninnholdet avtok fra 5.1-5.2 mgN/gTS i topplaget (K2: 0-4cm) til 2.3-3.1 mgN/gTS dypere ned (K2: 9-29cm). Dette medførte en markant økning av C:N forholdet (org. C:N) fra 15-16 i topplaget til 26-50 i resten av kjernen (K2: 4-29cm). Dette var høyt sammenlignet med gjennomsnittlig sammensetning av vevsmateriale fra levende marine organismer (C:N = 6.6) (Redfield, 1963) så vel som karakteristiske verdier for marine sedimenter (C:N \approx 13) (etter Rygg og Thelin, 1993). Sammenlignet med tilstandskriteriene gitt i Rygg og Thelin (1993) ville topplagets innhold av organisk karbon tilsvare klasse IV "dårlig", mens innholdet av nitrogen tilsvarte klasse III "nokså dårlig". Denne tilstandsvurderingen er imidlertid basert på analyser av marine sedimenter dominert av naturlige forbindelser av mineralsk eller biologisk opprinnelse. Materialet analysert her er et industriprodukt som kan være dominert av andre tilstandsformer av nitrogen og carbon. Det vil derfor være helt urimelig å knytte forventede effekter opp mot denne klassifiseringen. F.eks. vil grafitt-karbon være lite tilgjengelig for sulfatreduserende bakterier eller andre nedbryter-organismer.

Tabell 1. Elektrodemålinger utført under innsamling av tre sedimentkjerner (K1-K3) i Odda havnebasseng i nærheten av utslippsbøye tilhørende Odda Smelteverk. OW ("Overlying Water") betyr at målingene ble utført i vannet over sedimentet.

Dyp cm	pH			E _n (mV)		
	K1	K2	K3	K1	K2	K3
OW	-	7,77	7,90	279	237	183
1	7,64	7,76	7,75	-124	-91	-128
3	7,90	7,85	8,01	-206	-170	-157
6	8,10	8,01	8,06	-237	-177	-169
11	8,59	8,39	7,97	-277	-270	-182
16	9,15	8,72	7,80	-218	-237	-175
21	9,22	8,90	7,79	-215	-226	-170
26	9,53	9,11	7,79	-220	-229	-178
31	na	9,34	7,92	na	-228	-174
36	na	na	7,86	na	na	-185

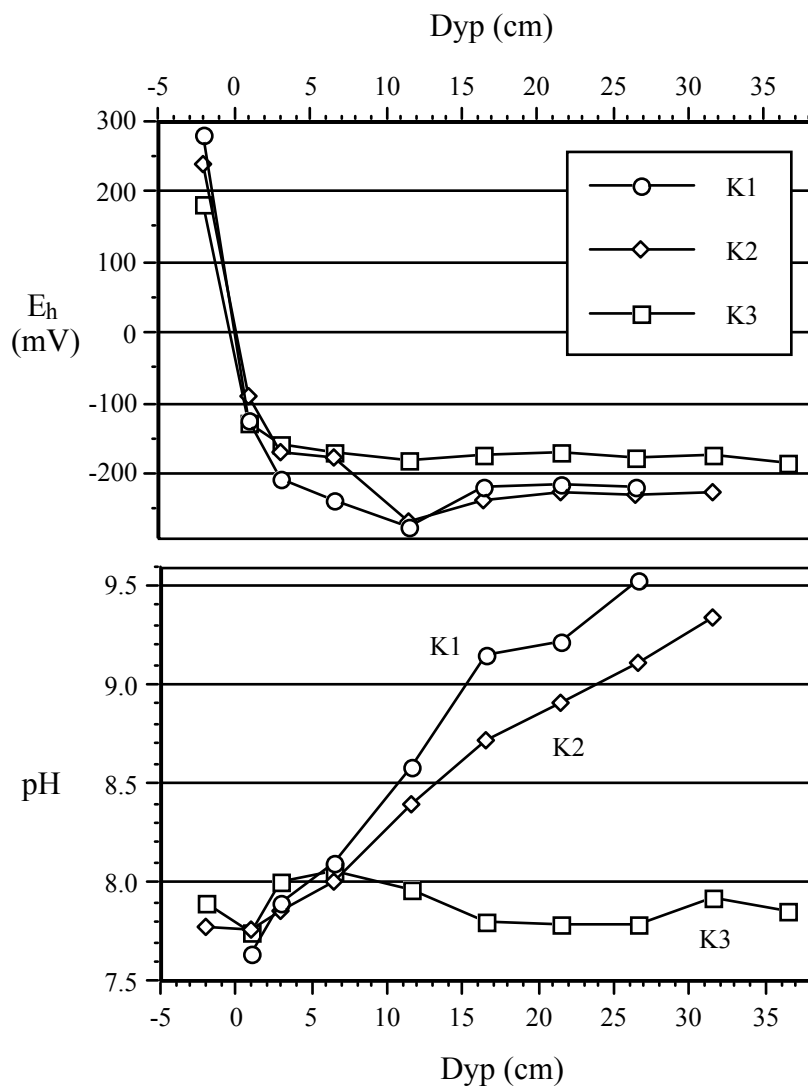
Tabell 2. Analyser av vanninnhold, karbon og nitrogen i sediment fra tre kjerner innsamlet i Odda havnebasseng i nærheten av utslippsbøye tilhørende Odda Smelteverk.

Sesong 1: Nærmetri av utslippssøyler tilhørende Odda Smelteverk.													
Dybdesnitt	Vanninnhold			Uorganisk C		Organisk C		Tot.-N		Org. C:Tot.N			
cm	-----% våtvekt-----			-----mg/gTS-----								atom ratio	
	K1	K2	K3	K2	K3	K2	K3	K2	K3	K2	K3		
0 - 2	61,1	50,0	48,9	107	-	66	-	5,2	-	15	-		
2 - 4	52,3	44,4	44,8	100	-	72	-	5,1	-	16	-		
4 - 9	53,6	50,4	45,1	96	-	100	-	4,5	-	26	-		
9 - 14	44,5	48,0	48,3	98	101	102	98	2,4	5,3	50	22		
14 - 19	47,1	50,9	49,8	100	-	95	-	2,3	-	48	-		
19 - 24	45,7	46,2	43,2	101	101	93	95	3,1	5,2	35	21		
24 - 29	43,0	45,2	43,0	98	-	91	-	2,9	-	37	-		
29 - 34	-	-	47,8	-	100	-	101	-	5,6	-	21		

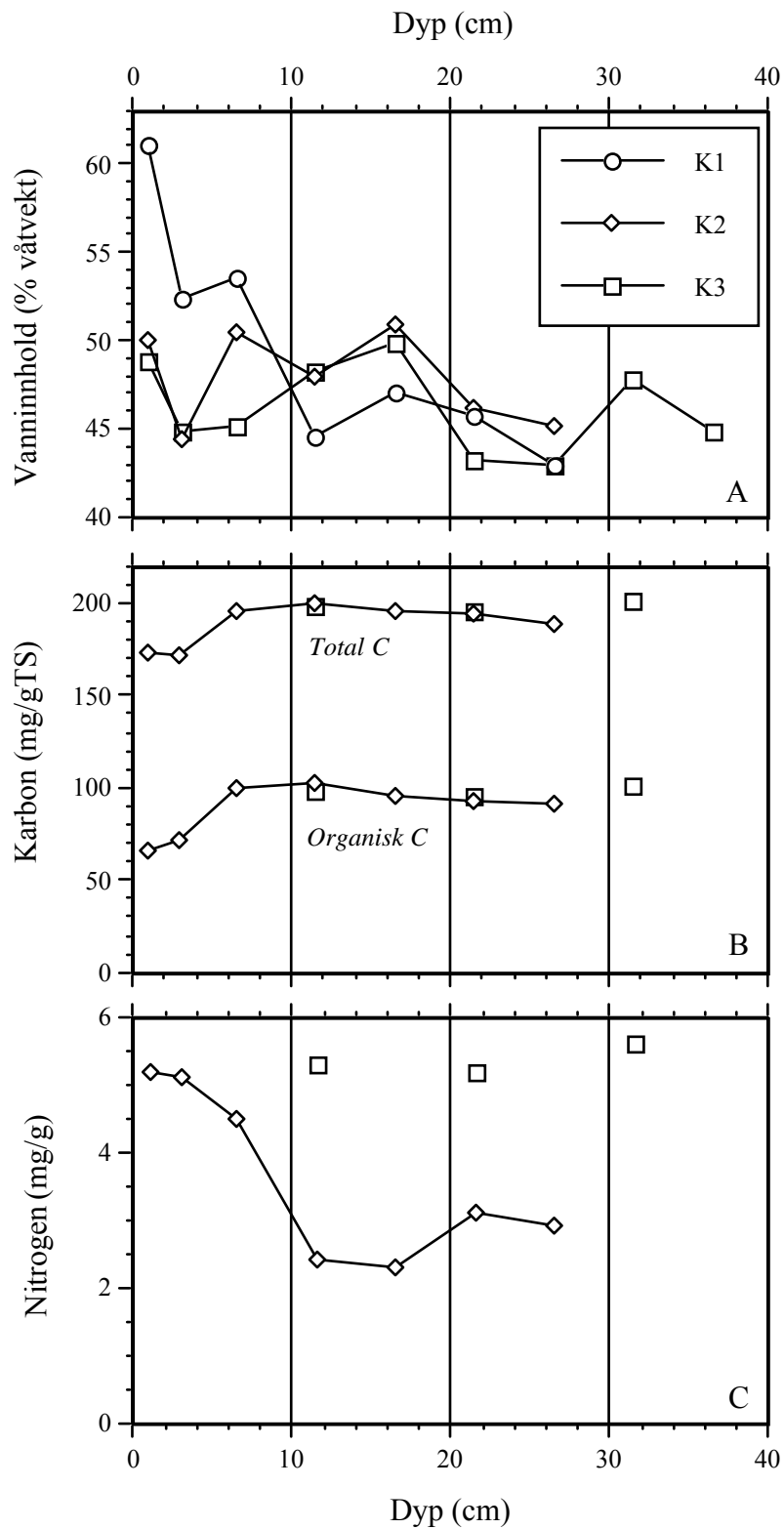
Tabell 3. Analyser av nitrogenforbindelser og fosfat i porevann ekstrahert fra grabbprøve (siste rekke) og tre kjerner innsamlet i Odda havnebasseng.

Østerrindsnettet i Odde havnebasen									
Dybdesnitt	Tot-N/Kj	Cyanid	NO ₂	NO ₃ + NO ₂	NO ₃ + NO ₂	PO ₄	NH ₄	Tot-N	NH ₄ :PO ₄
cm	µM	µg/l	-----µM-----				mol ratio		
			-----K3*-----	-----blandprøve K1 + K2-----					
0 - 2			5,2	7,3	1,6	0,34	159	169	468
2 - 4			3,8	1,3	1,0	0,47	424	447	910
4 - 9			4,3	1,3	0,8	0,44	1 063	1 081	2 436
9 - 14					1,5	0,67	2 103	2 169	3 125
14 - 19					1,3	0,50	3 448	3 517	6 864
19 - 24					0,9	0,39	4 628	4 748	11 957
24 - 29					1,6	0,63	6 414	6 466	10 241
29 - 34			12,7	6,5					
Grabb-prøve	7500	<10			19,3	0,97	6 786	7 571	7 012

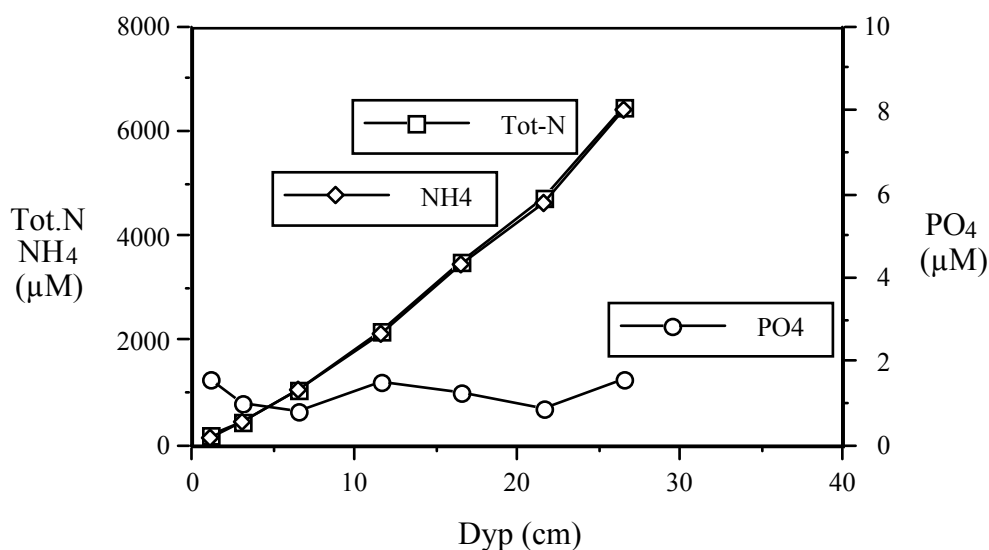
*Prøvene fra K3 ble ikke filtrert før analyse. Prøvene inneholdt små partikler som kan ha påvirket resultatene.



Figur 1. Vertikalprofiler av pH og redokspotensialer i tre kjerner innsamlet i Odda havnebasseng i nærheten av utslippsbøye tilhørende Odda Smelteverk.



Figur 2. Vanninnhold (A), organisk og total karbon (B) og total nitrogen (C) i kjerner innsamlet i Odda havnebasseng i nærheten av utslippsbøye tilhørende Odda Smelteverk.



Figur 3. Vertikalprofil av fosfat, ammonium og total løst nitrogen i porevann ekstrahert fra sedimenter innsamlet i Odda havnebasseng i nærheten av utslippsbøye tilhørende Odda Smelteverk. Prøvene er blandprøver av porevann ekstrahert fra identiske dybdeintervaller i to av kjernene (K1 og K2).

3.3 Porevann

Som vist i Tabell 3 og Figur 3, inneholdt porevannet ekstrahert fra kjerneprøvene 160-6400 µM ammonium. Konsentrasjonen økte med økende dyp. Ammonium (NH_4^+) utgjorde 94-99% av total nitrogen i løst fraksjon. Analysene av utvalgte prøver fra K3 (Tabell 3) viste bare ubetydelige mengder av nitrat og nitritt.

Grabbprøven ga tilstrekkelig vann-volum til å analysere cyanid og Kjeldahl-nitrogen. Resultatene (Tabell 3) viste at cyanid-innholdet var lavere enn deteksjonsgrensen på 10 µg/l og at Kjeldahl-nitrogen var i god overenstemmelse med tot.-N bestemt etter vanlig metode for bestemmelse av total nitrogen i sjøvann.

De ulike metodene ga således svært entydige resultater. Ammonium var klart dominerende nitrogenforbindelse i porevannet og konsentrasjonen økte sterkt med økende sedimentdyp.

Ammoniuminnholdet i grabbprøven utgjorde 89% av tot.-N. Dette var relativt sett noe lavere enn i kjerneprøvene (94-99%). Nitrat-holdig sjøvann vil kunne kontaminere grabbprøvene i langt større grad enn kjerneprøvene. Dessuten vil noe ammonium kunne ha blitt oksydert til nitrat som følge av eksponering mot atmosfærisk oksygen under transporten fra Odda (20 timer). Det observerte innholdet på 19 µM nitrat i grabbprøven kan derfor skyldes kontaminering av prøven med sjøvann eller atmosfærisk oksygen.

Separat analyse av nitritt ble bare utført i utvalgte prøver fra K3. Prøvene viste at sum nitritt og nitrat var større enn nitritt alene, hvilket må være feil. Konsentrasjonene var imidlertid lave og prøvene ble ikke filtrert etter sentrifugering. Partikler i prøvene kan derfor ha medført en noe høyere deteksjonsgrense enn vanlig. Resultatene viser ikke annet enn at porevannet inneholder ubetydelige mengder nitritt og nitrat.

I motsetning til ammonium, var fosfatinnholdet i porevannet lavt og viste ingen økning med dypet (Figur 3). $\text{NH}_4:\text{PO}_4$ forholdet ble følgelig meget høyt og økende med dypet (Tabell 3).

4. Diskusjon

4.1 Nitrogenforbindelser i filterkake og deponert materiale

Konsentrasjon og elementforhold for de tre biologisk viktige elementene C, N og P kan variere betydelig som følge av belastning med organisk materiale av biologisk opprinnelse. Porevann ekstrahert fra marine sedimenter med lavt organisk innhold (Gee et al., 1985) og sedimenter med ekstremt høy organisk belastning (Schaanning, 1991) viste variasjonsområder på 40 μM - 30 000 μM for $\text{NH}_4\text{-N}$, 3 μM - 600 μM for $\text{PO}_4\text{-P}$, og 2-123 for $\text{NH}_4\text{:PO}_4$ -forholdet. pH varierte fra ca 6 i de mest belastede sedimentene til 8.0 i topplaget og redokspotensialet tilsvarende fra -220 til +400 mV. Disse målingene antas representative for ytterpunktene av et relativt ekstremt variasjonsområde m.h.t. organisk belastning.

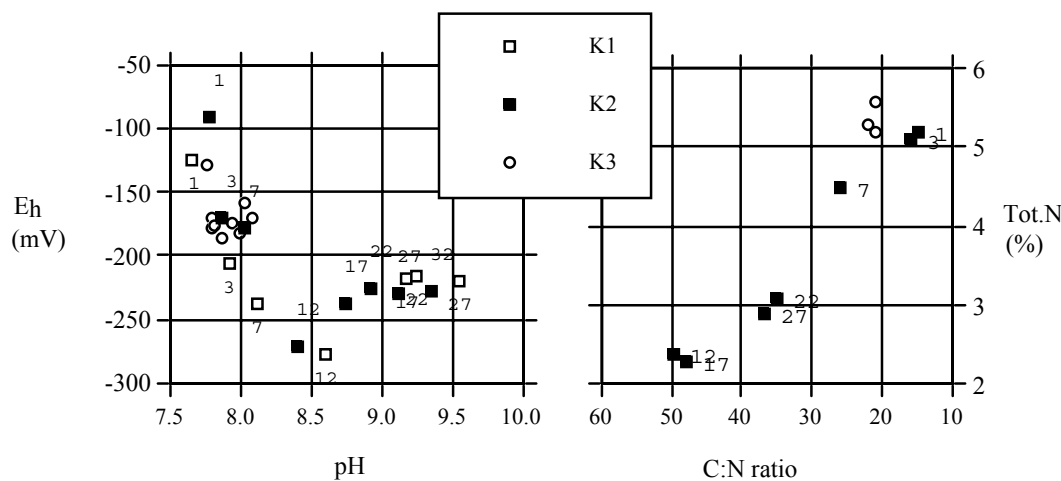
Både C:N-forholdene i fast fase, $\text{NH}_4\text{:PO}_4$ forholdene i porevannet og pH-verdiene i K1 og K2 , plasserte deponiområdet til dels betydelig utenfor dette variasjonsområdet. Forholdene i sedimentene fra havnebassenget i Odda avviker således klart fra forholdene i sedimenter belastet med organisk materiale av biologisk opprinnelse. Dersom det høye innholdet av organisk karbon skyldes grafitt-støv vil dette ikke stimulere biologisk aktivitet på samme måte som et tilsvarende innhold av biogent organisk karbon ville ha gjort. Nitrogeninnholdet vil også være bundet i stoffer fremmed for økosystemet i resipienten, men biokjemisk nedbryting av cyanamid og dicyandiamid er påvist i jordekstrakter (Estermaier et al., 1992) og det kan ikke utelukkes at tilsvarende enzymsystemer kan forårsake metabolisering av slike forbindelser også i det marine miljø.

I oktober 1985 ble det innsamlet prøver av overflatesedimenter på 13 stasjoner i havnebassenget (Skei, 1990). På de 6 stasjonene som hadde høyest innhold av karbon (16-24% tot.C) var midlere innhold av nitrogen 0.51% med et standardavvik på 0.15%. Våre observasjoner av 0.51-0.56% på K3 og overflatelaget (0-4cm) på K2 viste at nylig sedimentert materiale har samme innhold av C og N idag som for 13 år siden.

Dersom filterkake før utslipp har et innhold på 1.2%N (Källqvist, 1993) og at konsentrasjonen ikke påvirkes av fraksjonering eller oppløsning av fast-stoffet, viser dette at 50-60% av nitrogenet i utslippet løses ut i vannmassene før deponering. Tidligere anslag for denne *lett løselige fraksjonen* har variert mellom 25% (Källqvist, 1993) og 75% (Skei, 1988).

Avtagende innhold av nitrogen med økende sedimentdyp kan skyldes historiske variasjoner i utslippsmaterialet. Verken den gode overenstemmelsen mellom nitrogeninnholdet i topplaget observert i hhv 1985 og 1998, eller opplysninger fra bedriften om produksjonsprosesser eller utslipp gir imidlertid støtte til et slikt syn. En alternativ forklaring kan derfor være mobilisering av en labil nitrogen-fraksjon i størrelsesorden 0.2-0.3%, og at det er denne fraksjonen som er opphav til økningen med dypt av konsentrasjonen av ammonium i porevannet.

Dersom 0.25% nitrogen løses etter deponering, vil konsentrasjonen i porevannet kunne øke tilsvarende. Hvis 1cm³ sediment veier 1.5g og vanninnholdet er 50% (Tabell 2), vil 0.25% av tørrstoffet tilsvare 1.9 mgN/cm³ vått sediment. Fordeles dette i vannfasen (0.75 ml/cm³ vått sediment) fås konsentrasjoner tilsvarende 2.5 mgN/ml porevann. Dette gir en potensiell porevannkonsentrasjon på 180 000 μM , som er 30-100x mer enn observert. Resonnementet indikerer dermed at mesteparten av en slik labil fase vil være lekket ut til vannmassen i form av ammonium.



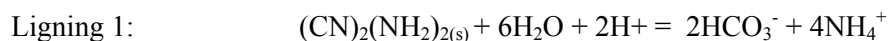
Figur 4. Plot av pH mot E_h og tot.N mot C:N forholdet i alle prøver analysert i K1, K2 og K3. Tallene angir respektive sedimendtydyp på K1 og K2.

De tre prøvene fra K3 viste at på denne lokaliteten inneholdt sedimentene under 9 cm dyp like mye nitrogen som topplaget i K2. K3 lå nærmest nåværende ustlippspunkt. Likheten mellom de dypere lagene på K3 og topplaget på K2 kan best forklares ved at hele K3 bestod av relativt ferskt materiale der mobiliseringen av den labile nitrogenfraksjonen er kommet kort. Figur 4 viser klare likheter mellom observasjoner i alle dyp på K3 og topplagene på K1 og K2, både hva gjelder nitrogen, C:N forhold, pH og E_h . pH og E_h er, på samme måte som ammonium, prosessfølsomme parametere. Det faktum at også pH og E_h i hele K3 ligner verdiene i topplagene på K1 og K2 synes således å bekrefte at materialet som sedimenterer ikke er stabilt, men endres etter innlagring som følge av kjemiske eller biologiske prosesser.

DCD er lett løselig i vann og det har vært hevdet at tungt løselige nitrider utgjør mesteparten av nitrogenfraksjonen i deponiene (Skei, 1988, Bøen og Østby, 1991). Oppløsning av partikler er sjelden en spontan prosess. Hastigheten vil kunne påvirkes av partikkelstørrelse, innkapsling og andre overflatefenomener.

Ifølge SFT (brev til Odda Smelteverk, 15.06.98) utgjør DCD 98% av løselig nitrogen i filterkake. Bedriften har selv opplyst at 2/3 av nitrogenet i filterkake er vannløselig etter koking (Tormod Rui og Helene Seim, pers.med.). Hvis disse opplysningene er korrekte, foreligger 2/3 av nitrogenet i filterkake som DCD. Kjemiske analyser av filterkake suspendert i filtrert overflatevann fra Oslofjorden (Källqvist, 1993) viste at bare 25% av nitrogenet var løselig i sjøvann ved romtemperatur. Så mye som 75% forelå bundet til partikler. Av det oppløste nitrogenet forelå bare 3% som ammonium eller nitrat. De resterende 22% i løst fraksjon ble analysert som tot-N og kan meget vel ha vært løst DCD. Dette viste at bare en mindre del av DCD i filterkaka løses spontant i sjøvann ved romtemperatur (tidsskala timer). For havnebassenget betyr trolig dette at DCD bundet til partikler vil kunne sedimentere og begraves i sedimentene før mobilisering til vannfasen. I tillegg vil oppløst DCD kunne sedimentere (fanges i sedimentet) sammen med partikkelskyen.

Ifølge Belsky *et al.*, (1997) vil DCD hydrolysere ved oppvarming til CO_2 og ammonium:



Laboratorieforsøk har vist at nedbrytingen kan stimuleres av bredspektrede enzymer ekstrahert fra jord (Hauser *et al.*, 1990, Estermaier *et al.*, 1992, Teaumroong *et al.*, 1997). Nedbryting i naturlige økosystemer er langsom. Etter gjødslingsforsøk i Holland, ble det funnet rester av DCD i bakken i over et år etter behandling (Corre og Zwart, 1995).

Dersom rester av DCD innlagres som en labil fase i deponimaterialet, vil nedbrytning etter ligning 1 kunne forklare den observerte økningen av ammonium såvel som økningen av pH med dypet i sedimentene. Både NH_4^+ og HCO_3^- er svake syrer som vil bufre pH ved verdier omkring 9.0. Hydrolysen vil ikke avgi mye energi og vil således vanskelig kunne medføre noen stor bakteriell aktivitet.

Økningen med dypet av pH kan også være et resultat av andre prosesser, f.eks. omdanning av CaO til CaCO_3 etter



Reaksjonen kan bidra til de høye pH-verdiene i K1 og K2. Mekanismen har imidlertid ingen kopling til nitrogen og det blir derfor noe vanskeligere å forklare både fraværet av pH-økning og konstant nitrogeninnhold på K3 på grunnlag av denne reaksjonen alene.

Mobilisering av nitrogen vil samtidig medføre noe mobilisering av karbon slik at en kunne forvente å finne avtagende innhold av begge elementene. Omdanning til ammonium av 0.25% nitrogen (= $2.5\text{mgN/gTS} = 0.18\text{mmolN/gTS}$) bundet som DCD vil etter ligning 1 omdanne ($0.18 \cdot 2/4 \text{ mmol} = 1 \text{ mgC/gTS} = 0.1\%$ organisk karbon til bikarbonat. Dette tilsvarer omtrent den analytiske presisjonen for bestemmelse av karbon i sediment. Et eventuelt karbontap som følge av nedbryting av DCD i denne størrelsesorden ville derfor vanskelig kunne avdekkes med den anvendte analysemetoden.

Faktisk ble det observert en liten økning av innholdet i organisk karbon med dypet på K2. Felling av CaCO_3 etter ligning 2 vil ikke påvirke fraksjonen av organisk karbon. Den observerte økningen er derfor vanskelig å forklare som et resultat av prosesser etter innlagring. Dersom karbonprofilen er et resultat av utslippshistorie kunne det være nærliggende å slutte at også nitrogenprofilen er et resultat av utslippshistorie. Imidlertid er det såvidt vites ingen kobling mellom filterkakas innhold av karbon og innholdet av nitrogen. F.eks. vil episodisk rengjøring trolig kunne påvirke innholdet av grafittstøv uten at dette vil påvirke innholdet av nitrogen i nevneverdig grad. Noen sikker konklusjon vedrørende det lave nitrogeninnholdet under topplaget på K2 kan derfor ikke trekkes før nitrogenprofilen observert i K2 er bekreftet ved analyser av prøvene fra K1 eller andre kjerner i eldre deler av deponiet.

4.2 Utslippets betydning for oksygenforholdene i fjorden

Ligning 1 representerer ikke noe forbruk av oksygen. Oksygenforbruket vil først oppstå når ammonium oksyderes til nitrat via nitrifikasjon som er en vanlig mikrobiell prosess i sjøvann og topplaget av marine sedimenter:



Dersom det slippes ut 300 tonn N/år kan det etter ovenstående beregnes at 165 tonn N (55% av nitrogenet i filterkake) vil frigjøres til fjordens vannmasser hovedsaklig i form av DCD. Dersom denne forbindelsen hydrolyseres til ammonium etter Ligning 1 og ammonium deretter nitrifiseres etter Ligning 3 vil utslippet gi et oksygenforbruk i vannmassene på 750 tonn O_2 /år. Dette forbruket vil isåfall realiseres relativt kort tid etter utslippet (tidskala uker). Dersom ytterligere 75 tonn (25%) av nitrogenet innlagres i sedimentene som DCD, cyanamid eller andre former labilt amino-nitrogen, vil sedimentene tilføres et potensielt oksygenforbruk på 340 tonn O_2 /år. Totalt synes filterkake å

representere et potensielt oksygenforbruk i fjordsystemet på minimum 2.6 maksimum 3.7 tonn O₂ for hvert tonn nitrogen som slippes ut.

Kort tid etter etablering av et slikt utslipp vil deponiets bidrag til oksygenforbruket være lite sammenlignet med det direkte forbruket i vannmassene. Etter hvert som deponiet vokser i omfang vil deponiets bidrag øke. Oksygeninnholdet i vannmassene er et resultat av balanse mellom ulike kilder til forbruk og tilførselen via fjordens vannutskiftingsprosesser. Både forbruk og tilførsel kan være meget store uten at oksygenmangel inntreffer. Bare et økende forbruk eller en avtagende tilførsel vil kunne forklare et skifte mot dårligere oksygenforhold. Selv om naturlig oksygenforbruk og utslipp ikke har endret seg vesentlig i løpet av det siste 10-året eller mer, kan det ikke utelukkes at en plutselig forverring av oksygenforholdene skyldes naturlige variasjoner i vannutskifting. Hyppigheten av slike episoder synes imidlertid å ha økt og dersom det antas at sesongvariasjonene ikke er vesentlig endret i forhold til tidligere år synes det mest trolig at episodene har oppstått som følge av økende forbruk av oksygen fra et voksende deponi.

Det synes derfor ikke usannsynlig at de seneste års tiltakende oksygenproblemer skyldes ”tilbakebetaling av gammel gjeld” i den forstand at deponiet idag har vokst til et omfang som gjør at summen av forbruk overskrider tilførslene av oksygen i perioder med dårlig vannutskifting. Hvor stort oksygenforbruk det eksisterende deponiet faktisk påfører fjorden vil avhenge av hvor stort areal deponiet dekker og fluksene av oksygen og ammonium pr arealenhet. Fluksene kan forventes å variere over deponiarealet som følge av varierende sedimentasjonsrater og deponimaterialets alder.

Det er i denne sammenheng av underordnet betydning hvorvidt ammonium nitrifiseres ved sedimentoverflaten eller i vannmassene. Nitrat og nitritanalysene ga ingen indikasjoner på nitrifikasjon i topplaget av K2 eller K3. DCD er en effektiv nitrifikasjonsinhibitor (Schwarzer et al., 1991). Derfor synes det mest sannsynlig at også dette oksygenforbruket primært realiseres i vannmassene etter frigjøring av ammonium fra sedimentene.

5. Konklusjoner og anbefalinger

Dersom filterkaken har et innhold tilsvarende 12 mgN/gTS (100%) før utslipp, ble det funnet at 6,6 mg (55%) løses i vannmassene og om lag 5.4 mg (45%) innlagres i sedimentene.

Nitrogenprofilen i kjerne K3 ble tolket dithen at opp til 3.0 av 5.4 mg innlagret nitrogen var ustabilt og ble mobilisert til porevannet som ammonium. I såfall vil bare 2.4 mg N (20% av utslippet) innlagres permanent i deponimaterialet.

Dersom den labile nitrogen-fasen i utslippet i hovedsak er identisk med dicyandiamid (DCD) vil nedbrytning mest sannsynlig foregå via enzymatisk hydrolyse til ammonium og CO₂.

Forutsatt at oksygenforbruket skyldes oksydasjon av ammonium til nitrat (nitrifikasjon), ble det umiddelbare forbruket i vannmassene i havnebassenget og indre deler av Sørfjorden beregnet å utgjøre 2.6 tonn O₂ pr tonn nitrogen i utslippet. I tillegg kommer et tidsforskjøvet forbruk av oksygen fra en tilsynelatende labil nitrogenfraksjonen i sedimentene tilsvarende 1.1 tonn O₂ pr tonn nitrogen i utslippet.

Konklusjonene hviler tungt på nitrogenanalysene fra en sedimentprofil (K2). Det bør analyseres flere kjerneprøver i eldre områder av deponiet for å kunne fastslå med noe større sikkerhet hvor representativ nitrogenprofilen fra K2 er for det øvrige deponiet.

For å kunne vurdere sedimentdeponiets bidrag til oksygenforbruket i havnebassenget og indre deler av fjorden er det viktig å få bekreftet prosessene sannsynliggjort i denne rapporten. Dette kan best gjøres som en eksperimentell undersøkelse av aktuelle flukser mellom deponimateriale og vannmasser.

Det foreliggende prosjektforslagets fase 2 vil danne grunnlaget for en eksperimentell undersøkelse, men aktivitetene bør modifiseres i henhold til bedriftens endrede planer for disponering av utslippet og de konklusjoner og hypoteser som er fremkommet i denne rapporten.

Observert og beregnet oksygenforbruk i deponiet og utslippet, må deretter vurderes i forhold til andre utslipp, naturlig forbruk og tilførsel via fjordens vannutskiftingsprosesser. En lokal tilpasning av NIVA's fjordmodell vil kunne være et egnet verktøy i denne sammenheng.

6. Referanser

- Aure, J., L.Føyn og R.Pettersen, 1997. Miljøundersøkelser i norske fjorder 1975-96. Sør fjorden – Hardanger (1991-96). Fisker og Havet nr. 12 – 1997. 24s.
- Belsky, A.J., Li, T.J. and T.B. Brill, 1997. Reactions of cyanamide, dicyandiamide and related cyclic azines in high temperature water. *J. supercritical fluids*, Vol. 10:3, p.201-208
- Bøen, R. og G. Østby, 1991. Odda Smelteverk A/S – Miljøstatus oktober 1991. 12pp.
- Bågander, L.E. and L.Niemistö, 1978. An evaluation of the use of redox measurements for characterising recent sediments. *Estuarine Coastal Mar. Sci.*, 6, 127-134.
- Corre, W.J. and K.B. Zwart, 1995. Effects of DCD addition to slurry on nitrate leaching in sandy soils. *Netherlands J. of Agricultural Science*, Vol. 43, Nr. 2, pp.195-204.
- Estermaier, L.M., A.H. Sieber, F.Lottspeich, D.H.M. Matern, G.R. Hartmann, 1992, Biochemical degradation of cyanamide and dicyandiamide. *Angewandte Chemie*, Vol. 31, Nr. 5, p620-622
- Gee, J.M., R.M. Warwick, M.Schaanning, J.A.Berge and W.G.Ambrose, Jr., 1985. Effects of Organic Enrichment on Meiofaunal Abundance and Community Structure in Sublittoral Soft Sediments. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, Vol.91, 247-262.
- Hauser M., K. Haselwandter, 1990. Degradation of dicyandiamide by soil bacteria. *Soil Biol.Biochem.*22/1, p.113-114.
- Kvalvågnes, K., L.Berglund og J.Knutzen, 1986. Undersøkelser i Sør fjorden i forbindelse med PAH-utslipp fra Odda Smelteverk A/S. NIVA-rapport SNR 1846. 27s.
- Källqvist, T., 1993. Undersøkelse av dicy-kalk fra Odda Smelteverk. NIVA-testrapport. O-92114. LNR-2886. 12s.
- Molvær, J., T.M.Johnsen, 1997. Indre Sør fjord. Overvåking februar 1995 – mars 1997. NIVA-rapport SNR-3694-97. 38s.
- Molvær, J., 1998. Sør fjorden. Overvåking av oksygenforholdene i juli-desember 1997. NIVA-rapport SNR-3775-98. 32s.
- Moy, F., 1995. Undersøkelser av cyanid, PAH og tungmetaller i Odda havnebasseng – 1995. NIVA-rapport SNR.3407. 21s.
- Moy, F., K.Hylland og J.Skei, 1997. Rtesipientundersøkelser i Sør fjorden. Overvåking av Odda Smelteverks utslipp 1996. NIVA-rapport SNR-3685-97. 33s.
- NOU 1996, Norges Offentlige Utredninger nr 11, 1996.
- Schwarzer C., K. Haselwandter, 1991. Enzymatic degradation of the nitrification inhibitor dicyandiamide by a soil bacterium. *Soil Biol.Biochem.* 23/3, p309-310.
- Schaanning, M., 1991. Effekter av fiskeoppdrett på marine sedimenter. *Jordforsk-rapport* 212.409-1, 44pp. ISBN 82-7467-024-8.
- Skei, J., 1988. Vurdering av beslutningsgrunnlaget for valg av rensegrad og utslippsarrangement for kommunal kloakk i Odda. NIVA-rapport SNR 2137-88. 24s.
- Skei, J., 1990. Utslipp av avløpsvann fra Odda Smelteverk A/S til Sør fjorden. Evaluering av eksisterende resipientdata. NIVA-rapport SNR 2444-90. 54s.
- Skei, J. Rygg, B. Moy, F. Molvær, J. Knutzen, J. Hylland, K. Næs, K. Green, N. Johnsen, T.M., 1998. Forurensningsutviklingen i Sør fjorden/Hardangerfjorden i perioden 1980-1997. Sammenstilling av resultater fra overvåking av vann, sedimenter og organismer. Overvåkingsrapport; 742/98. TA 1581/1998. 95s.
- Redfield, A., B.Ketchum and F.Richards, 1963. The influence of organisms on the composition of sea water. In *The Sea* Vol.2, M.N.Hill, Ed., Wiley-Interscience, New York, pp.26-77.
- Rygg, B. & Thélín, I. (1993). Classification of environmental quality in fjords and coastal waters. Short version. *SFT-Veiledning* nr. 93:02. ISBN-82-7655-102-5. 20pp.
- Teaumroong, N., C.Schwarzer, B. Auer and K. Haselwandter, 1997. A non-radioactive DNA probe for detecting dicyandiamide-degrading soil bacteria. *Biology and fertility of soils*, Vol. 25, Nr. 2, pp.159-162

